



## 吸附法去除矿井水中F研究进展

唐佳伟 张锁 刘兆峰 张海琴 包一翔 侯福林 郭强 曹志国 李井峰

### 引用本文:

唐佳伟, 张锁, 刘兆峰, 等. 吸附法去除矿井水中F研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 269–283.

TANG Jiawei, ZHANG Suo, LIU Zhaofeng. Research progress in the removal of fluoride ions from mine water by adsorption method[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 269–283.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-1835>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 一步固相反应制备铝改性活性炭对矿井水中氟化物的超快去除

Ultrafast uptake of fluoride from coal mining water by aluminum modified activated carbon prepared through one-step solid phase reaction

煤炭科学技术. 2023, 51(S1): 461–469 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-2076>

#### 含氟矿井水混凝吸附联合除氟技术工业化应用研究

Research on industrial application of coagulation and adsorption combined with fluorine removal technology in fluorine-containing mine water

煤炭科学技术. 2020, 48(9): 166–172 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/4d59b58d-79a9-4fee-b964-41ccf5d379e3>

#### 神东矿区典型矿井水中氟的分布特征及形成机制

Distribution characteristics and formation mechanism of fluoride in typical mine water in Shendong Mining Area

煤炭科学技术. 2023, 51(6): 246–256 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0427>

#### 燃煤烟气CO<sub>2</sub>吸附剂造粒成型技术研究进展

Research progress of granulation technique of CO<sub>2</sub> adsorbent from coal-fired flue gas

煤炭科学技术. 2022, 50(6): 96–106 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/42523d98-24f3-43c6-992e-a460eb3a8e04>

#### 响应曲面法优化蛇纹石负载羟基磷灰石去除矿区地下水氟铁锰研究

Optimization of Srp/HAP for removal of fluoride, iron and manganese from groundwater in mining area by response surface methodology

煤炭科学技术. 2023, 51(4): 231–238 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-0686>

#### 富马酸铝微球吸附剂制备及其CO<sub>2</sub>吸附特性

Preparation of aluminum fumarate microsphere (mAlFu) adsorbent and its CO<sub>2</sub> adsorption characteristic

煤炭科学技术. 2022, 50(6): 152–158 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/1ed201bc-c05d-4d8f-b879-bbc1081c418d>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

唐佳伟, 张 锁, 刘兆峰, 等. 吸附法去除矿井水中  $F^-$  研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(5): 269–283.TANG Jiawei, ZHANG Suo, LIU Zhaofeng, *et al.* Research progress in the removal of fluoride ions from mine water by adsorption method[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(5): 269–283.

## 吸附法去除矿井水中 $F^-$ 研究进展

唐佳伟<sup>1,2</sup>, 张 锁<sup>3</sup>, 刘兆峰<sup>1,2</sup>, 张海琴<sup>1,2</sup>, 包一翔<sup>1,2</sup>, 侯福林<sup>3</sup>, 郭 强<sup>1,2</sup>, 曹志国<sup>1,2</sup>, 李井峰<sup>1</sup>

(1. 国家能源集团 煤炭开采水资源保护与利用全国重点实验室, 北京 102211; 2. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102211;

3. 神华新街能源有限责任公司, 内蒙古 鄂尔多斯 017200)

**摘 要:** 氟离子广泛分布于我国的地表河流与地下水体中, 尤其是在西部黄河流域的沿黄矿区, 矿井水中普遍存在着氟超标的问题, 对当地生态环境和人体健康造成潜在的威胁。我国的氟污染现状多处于低浓度污染水平, 常规水处理技术难以有效去除。吸附法凭借其吸附效率高、操作便捷等优点被认为是去除低浓度氟离子的有效方法。综述了目前常用的炭基、矿物类、金属类及金属有机骨架类(MOFs)吸附材料去除氟离子的研究现状, 归纳并总结了不同因素对吸附材料的除氟效率和吸附机理的影响。重点分析了吸附法在矿井水处理的应用效果与运行成本, 展望了吸附法应用低浓度( $<10\text{ mg/L}$ )、大水量的含氟矿井水处理中的发展方向。总体而言, 针对吸附法去除氟离子的研究中仍存在较大的改进空间。在吸附机理方面, 应从吸附材料特性、氟离子的赋存形态和吸附材料与氟离子之间的相互作用机制等方面继续深入探究。而在吸附法应用方面, 应以实际工程需求为导向, 开发绿色安全的低成本吸附材料。基于上述研究, 提出了吸附法除氟应用矿井水处理的研发方向, 在明确当地政策及水质水量的原则下, 重点开发以天然/废弃(矿)物和炭基、铝基或其他新型高分子吸附材料为基础的低成本、高效率的环境友好型改性吸附剂。并保证吸附材料在制备加工、投产应用以及循环再生的全生命周期的稳定性、经济性与安全性, 从而提高吸附法在实际含氟废水应用的竞争力, 提升吸附法的应用潜力。

**关键词:** 矿井水处理; 吸附法; 氟离子; 吸附机理; 环境友好型改性吸附剂

**中图分类号:** X752      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-2336(2023)05-0269-15

### Research progress in the removal of fluoride ions from mine water by adsorption method

TANG Jiawei<sup>1,2</sup>, ZHANG Suo<sup>3</sup>, LIU Zhaofeng<sup>1,2</sup>, ZHANG Haiqin<sup>1,2</sup>, BAO Yixiang<sup>1,2</sup>, HOU Fulin<sup>3</sup>, GUO Qiang<sup>1,2</sup>, CAO Zhiguo<sup>1,2</sup>, LI Jingfeng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Water Resource Protection and Utilization in Coal Mining, Beijing 102211, China; 2. National Institute of Low Carbon and Clean Energy, Beijing 102211, China; 3. Shenhua Group Xinjie Energy Co., Ltd., Ordos 017200, China)

**Abstract:** Fluoride ions are widely distributed in surface rivers and groundwater bodies in China, especially in the mining areas along the Yellow River in the western Yellow River basin that there is a widespread problem of excessive fluoride in the mine water, which poses a potential threat to the local ecological environment and human health. The status quo of fluoride pollution in China is mostly at a low concentration pollution level, which leads to it difficult to remove efficiently through conventional water treatment technologies. The adsorption method is considered to be an effective way to remove low concentration fluoride ions because of its high adsorption efficiency and convenient operation. The research status of fluoride removal by commonly used adsorption materials such as carbon based, minerals, metals and metal organic frameworks (MOFs) was reviewed and summarized before summarizing the influence of different factors on the fluoride removal efficiency and adsorption mechanism of these adsorption materials. Then the application effect and operation cost of ad-

收稿日期: 2022-11-03      责任编辑: 黄小雨      DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-1835

基金项目: 国家能源集团科技创新资助项目 (GJNY-21-129); 煤炭开采水资源保护与利用全国重点实验室自主研发资助项目 (SHGF-16-20)

作者简介: 唐佳伟(1992—), 男, 北京人, 工程师, 博士。Tel: 010-57337332, E-mail: 20062356@ceic.com

sorption method in mine water treatment were emphatically analyzed, and the development direction of adsorption method in the treatment of low concentration ( $<10$  mg/L) and high water content fluorine-containing mine water was prospected. In general, there are still some deficiencies in the study of fluoride removal by adsorption. In terms of adsorption mechanism, it should be further investigated from three aspects which includes the characteristics of adsorption materials, the occurrence form of fluoride ions and the interaction mechanism between adsorption materials and fluoride ions. For the engineering application of adsorption method, the demand of engineering application should be regarded as the guidance. Based on the above discussion, the research and development direction of removing fluoride ions from mine water by adsorption method is proposed, which is to focus on the development of low cost and high efficiency environment-friendly modified adsorbents based on natural/waste (ore) and carbon-based, aluminum-based or other new polymer adsorption materials under the principle of clarifying local policies and water quality and quantity. In addition, it is necessary not to improve the selective adsorption performance of the modified adsorbent for fluoride ions, but also to ensure the stability, economy and safety of the adsorbent in the whole life cycle of preparation, processing, production and recycling, thereby improving its competitiveness of the adsorption method in the actual application of fluoride containing wastewater and enhancing the application potential of the adsorption method.

**Key words:** mine water treatment; adsorption method; fluoride ion; adsorption mechanism; environmentally friendly modified adsorbent

## 0 引言

氟是人体必需的微量元素之一,但氟摄入过量会影响人体健康<sup>[1]</sup>。典型废水如电镀、金属加工、电子制造、煤炭开采等行业会排放大量氟超标废水,导致我国三分之一的主要河流以及 60% 的地下水受到氟离子( $F^-$ )污染<sup>[2-4]</sup>。我国的西北、东北和淮海平原地区是受氟离子污染较为严重的地区,其地表水  $F^-$  质量浓度一般在  $1.1 \sim 10.0$  mg/L<sup>[5]</sup>。我国部分煤矿的矿井水同样存在着严重的氟超标现象,其质量浓度一般在  $1.1 \sim 10.0$  mg/L<sup>[6]</sup>。随着国家对煤矿矿井水要达到资源化回收利用的严格要求,部分地区要求煤矿矿井水出水氟化物质量浓度要满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) III 类标准,即氟化物质量浓度小于  $1.0$  mg/L,可以说,氟含量超标已成为制约我国煤矿矿井水资源利用水平的主要因素之一。为此,我国已持续颁布了相关法规政策,大力促进生态保护和环境治理发展。例如《“十四五”生态环境保护监管规划》、《水污染防治行动计划》等政策文件从顶层设计和国家规划层面全面推进生态环境治理以及水环境治理。由此可见,开展深度除氟技术研究对提升区域水环境质量标准,实现煤矿矿井水等工业废水污染治理与资源化利用尤为必要。

目前,沉淀法、离子交换、膜法以及吸附法是除氟的主要技术手段。沉淀法适用于高浓度的含氟废水处理,并且往往需要投加大量的化学药剂,易造成严重的二次污染<sup>[7]</sup>。而针对低浓度的( $<10$  mg/L)含氟废水,离子交换法具有超高的氟化物的去除能力,而昂贵的树脂限制了该方法的大规模使用<sup>[8]</sup>。膜法不需要使用化学药剂并且具有较高的  $F^-$  截留能力,但是膜工艺可能会将一些有益的离子和矿物质也去

除掉,后续仍需设置一些再矿化工艺来回收<sup>[9]</sup>。相比之下,吸附法更适合低浓度范围内的氟化物去除,具有操作方便,去除效率高,再生性能良好等优点。DEHGHANI 等<sup>[10]</sup>研究了单壁和多壁碳纳米管的除氟性能,证实了即使  $F^-$  的浓度仅有  $1.0$  mg/L 时,单壁和多壁碳纳米管也有较好的除氟效果,最大吸附量分别为  $2.83$  和  $2.40$  mg/g。BRAIK 等<sup>[11]</sup>研究了高岭石在天然水体中的脱氟能力。当初始氟化物浓度仅为  $2.0$  mg/L 时,高岭石也能达到 73% 的去除率。吸附法已经成为众多除氟技术中最具应用前景的一种方法<sup>[12]</sup>。

为厘清现阶段吸附法除氟工艺应用现状,并为含氟矿井水的治理提供可借鉴的经验,详细梳理了以炭基、矿物类、金属以及 MOFs 等不同类型吸附材料去除水中  $F^-$  的研究现状,讨论了影响吸附效率的主要因素,总结了不同吸附剂对氟化物去除机制,并结合国内外研究现状,重点剖析了吸附法在矿井水处理的应用效果与运行成本,最后对吸附法处理低浓度、大水量的含氟矿井水的发展方向进行展望。

## 1 吸附剂类型

### 1.1 炭基及其改性材料

#### 1.1.1 活性炭

活性炭具有高孔隙率,大比表面积和高催化活性的特点,在水体净化中得到了广泛的使用。但原生的活性炭对  $F^-$  的亲合力不强,去除效率较低。为增强活性炭对  $F^-$  的吸附能力,可通过活性炭表面改性添加有机分子、金属氧化物或纳米颗粒等手段来修饰活性炭。例如,柠檬酸改性商业颗粒活性炭后,其除氟能力提高了 2 倍,最大的吸附容量可达



1.65 mg/g<sup>[13]</sup>。与常用的硫酸、硝酸等无机酸改性方法相比,选择柠檬酸作为替代常规无机酸改性剂,可以避免引入额外的毒性物质。AIVAREZ 等<sup>[14]</sup>将氢氧化镧负载在颗粒活性炭上制备镧改性活性炭(GAC-La),其除氟能力是未改性颗粒活性炭的 5 倍,吸附能力可以达到 9.98 mg/g,在 1 h 内就可以实现 92.6% 的  $F^-$  去除率。图 1 揭示了 GAC-La 的高效除氟能力的机理,这主要归因于活性炭表面的羟基官能团提供了大量的镧位点,可有效吸附络合氟化物,提高活性炭的吸附能力。活性炭作为诸多改性吸附剂的载体,可以从工业或农业废弃物中合成而来,例如橡胶木、锯末、椰子壳、油棕纤维等,具有明显的经济效益与环境效益<sup>[15-16]</sup>。总体而言,活性炭廉价易得,具有较高的经济效益,适合在较小规模或应急事故中使用。

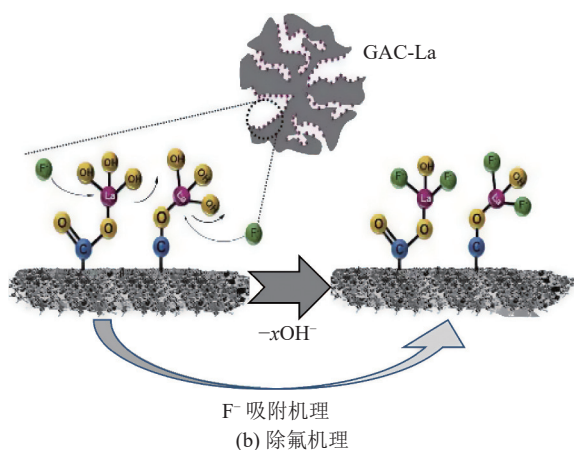
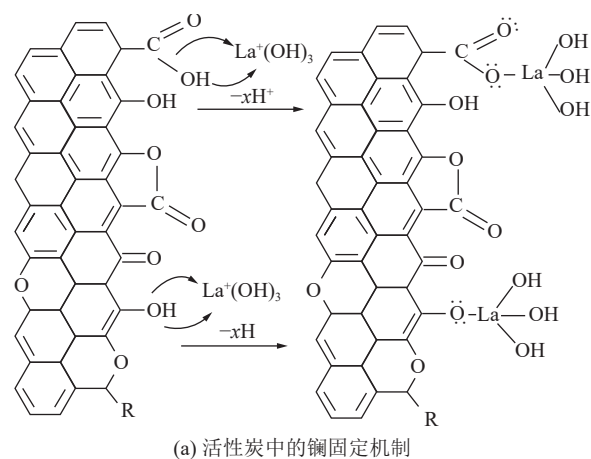


图 1 镧改性活性炭中的镧固定机制及其除氟机理<sup>[14]</sup>

Fig.1 The mechanism of lanthanum fixation and fluoride removal in lanthanum modified activated carbon<sup>[14]</sup>

### 1.1.2 骨炭

骨炭是指动物骨骼经过脱脂、脱胶、高温灼烧、分拣等多道工序碳化制得的活性炭,主要在贫困或低收入国家应用广泛<sup>[17-18]</sup>。它的性质很大程度上取

决于原料的来源和制备条件,例如热解温度、加热速率和停留时间等。ALKURDI 等<sup>[19]</sup>通过羊骨来合成骨炭,以 10 °C/min 的升温速率分别探究 500、650、800 和 900 °C 热解温度条件下所制备的骨炭对氟和砷去除效率的影响。结果表明,热解温度是控制骨炭样品表面特性的有效因素。热解温度的升高会导致骨炭表面负电荷、灰分含量、结晶度和孔径明显的变化。尤其是骨炭表面的负电荷数量会随着热解温度的升高而增加,进而对骨炭和  $F^-$  之间静电相互作用起到了抑制作用。因此,当热解温度为 650 °C 时,  $F^-$  的去除效率最高(2.33 mg/g)。另一方面,由牛骨制成的骨炭在热解温度为 350 °C 时,可以达到 10.56 mg/g 的  $F^-$  吸附容量<sup>[20]</sup>。造成这种原因,可能是不同原料来源的骨炭具有不同的比表面积、孔径和形态。

为了提高吸附容量或者使骨炭具有更多水处理功能,可采用类似活性炭改性的方式,如掺杂对  $F^-$  具有高度亲和力的镧制备出可有效吸附  $F^-$  的改性骨炭吸附材料。有研究表明改性骨炭对  $F^-$  的最高吸附量为 13.6 mg/g<sup>[21]</sup>。一般来说,骨炭吸附  $F^-$  的吸附容量在 1.33 ~ 11.9 mg/g。在商业骨炭中掺入 Ag 可使改性骨炭具有除氟抗菌的双重性能<sup>[22]</sup>。并且简单的热处理就可以恢复骨炭的除氟能力<sup>[23]</sup>。但受风俗习惯与宗教信仰的限制。骨炭不适合大规模的推广使用<sup>[24]</sup>。

### 1.1.3 石墨和石墨烯

石墨和石墨烯在除氟领域常被用作支撑材料。它们具有多孔结构、超高的比表面积和丰富的表面官能团。石墨和石墨烯与亲氟物质结合制备成的复合吸附剂具有良好的除氟能力。XU 等<sup>[25]</sup>利用共沉淀法在膨胀石墨(EG)表面通过  $Al_2O_3$  和  $Fe_3O_4$  原位生长制备出一种以 EG 为基层,  $Fe_3O_4$  为中间分离层,  $Al_2O_3$  为吸附层的  $Al_2O_3$ - $Fe_3O_4$ -EG 复合纳米吸附剂(图 2a),具有良好的除氟效率。在经历 2 次循环后,除氟效率仍然可以达到 91.4%,残留的  $F^-$  低于 1.5 mg/L。  $Fe_3O_4$  的添加还使吸附剂具有良好的固液分离特性。氧化石墨烯(GO)来源于石墨烯,它的表面存在丰富的官能团,这利于吸附过程,但是吸附后难以再生利用是 GO 需要解决的难题。现有的报道表明,可以通过在 GO 表面上加入其他官能团来克服这个难题。例如,对 GO 材料进行胺功能化修饰,以提高  $F^-$  的去除效率<sup>[26]</sup>。未功能化的 GO 材料具有 2.451 mg/g 的除氟能力,而胺功能化的 GO 材料的除氟能力可以达到 40.001 mg/g。还有通过简单的

声化学  $\text{Cu}_2\text{O}$  修饰 GO 制备出的  $\text{Cu}_2\text{O}$ -RGO 复合材料, 在  $\text{pH} = 9$  时吸附容量达到  $34 \text{ mg/g}$  [27]。如图 2b 所示, 连续 6 次的循环测试, 吸附剂的去除效率仅下降了 13.7%。很多纳米级别的吸附剂对污染物显示出很高的吸附能力, 但是纳米颗粒在吸附后很难收集, 且对  $\text{pH}$  值的要求较高, 这限制了这些吸附剂在实际中的应用。而 CHEN 等 [28] 制备出的壳聚糖/氧。

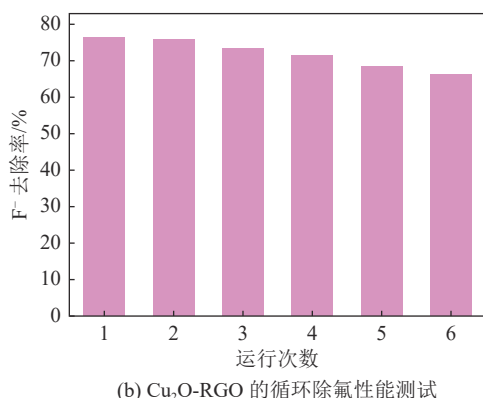
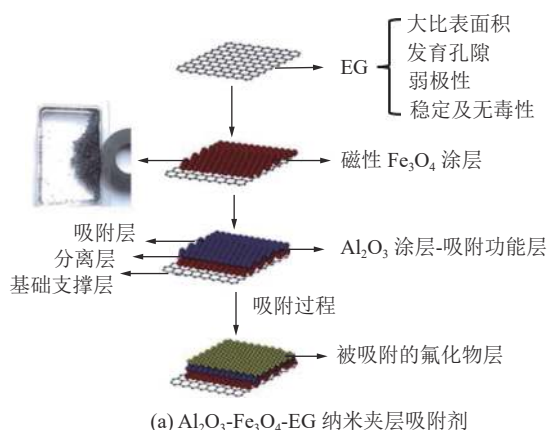


图 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EG 吸附剂制备过程及  $\text{Cu}_2\text{O}$ -RGO 吸附剂循环除氟性能 [25,27]

Fig.2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -EG nano interlayer adsorbent and cyclic performance test of fluorine removal of  $\text{Cu}_2\text{O}$ -RGO [25,27]

#### 1.1.4 碳纳米管

碳纳米管(CNT)是一种具有特殊结构的一维量子材料, 可分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管。有学者对比了常规条件下单壁和多壁碳纳米管的除氟性能。结果显示, 单壁碳纳米管吸附除氟达到平衡时, 最大吸附容量为  $2.83 \text{ mg/g}$ , 高于多壁碳纳米管 ( $2.4 \text{ mg/g}$ )。出现吸附差异的原因源于单壁碳纳米管的比表面积为  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ , 高于多壁碳纳米管的比表面积 ( $270 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 具备更多的吸附位点。但是 CNT 应用过程存在着分散性较差的弊端。对此, RUAN 等 [29] 发现羟基磷灰石(HAP)可有效解决 CNT 分散

性差的问题。CNT 引入 HAP 后, 可以增加后者的比表面积, 从而提供更多的可与  $\text{F}^-$  进行离子交换的表面羟基离子。图 3a—图 3c 分别为 CNT、HAP 和 CNT-HAP 的表面 SEM 图, 可以看出 HAP 表现出微弱的层状形态和致密的内部结构, 而 CNT-HAP 在引入 CNT 后有利于 HAP 的成核与结晶, 表现出更为明显的层状形态, 具备更多的吸附位点, 使 CNT-HAP 复合材料的吸附除氟容量高达  $11.05 \text{ mg/g}$  [30]。YAN 及 ARCIBAR 等 [31-32] 首次将羟基磷灰石/多壁碳纳米管(HA-MWCNTs)复合材料用于实际废水的处理试验, 当吸附剂剂量为  $2.0 \text{ g/L}$  时, HA-MWCNTs 可以将  $\text{F}^-$  浓度从  $8.79 \text{ mg/L}$  降低至约  $0.25 \text{ mg/L}$ , 去除率可以达到 97.15% (图 3d), 证明了碳纳米管基复合材料具有去除废水中  $\text{F}^-$  的应用潜力。

### 1.2 矿物类及其改性材料

#### 1.2.1 沸石

沸石是一种硅酸盐矿物, 具有良好的离子交换性和吸附分离性能, 常被用作吸附剂或者催化剂载体。沸石的外表面通常表现为负电性, 对阳离子具有较好的吸附能力, 而对阴离子几乎不具有吸附能力。因此, 许多学者通过对沸石表面进行改性, 来逆转沸石表面的电荷, 使沸石具有吸附阴离子的能力。VELAZQUEZ 等 [33] 探究了不同沸石结构和单一或复合金属改性沸石对  $\text{F}^-$  去除效率的影响。分别利用 Fe、Zr 及 Fe/Zr 混合物对斜发沸石(ZC)、丝光沸石(ZM)和凌沸石(ZCH)进行改性, 结果表明富铁锆(Fe/Zr)改性沸石材料的吸附容量最高, 依次为: ZM-Fe/Zr ( $3.5 \pm 0.15 \text{ mg/g}$ ) > ZCH-Fe/Zr ( $2.6 \pm 0.02 \text{ mg/g}$ ) > ZC-Fe/Zr ( $1.8 \pm 0.10 \text{ mg/g}$ ) (图 4)。在 ZM-Fe/Zr 分子筛材料表现出最显著的氟吸附的情况下, 观察到  $\text{pH}$  值在轻微酸性范围内, 经吸附热力学与动力学验证, 进一步证实沸石分子筛吸附反应存在明显的放热和物理脱氟过程。YANG 等 [34] 验证了双金属氧化物改性沸石的优越性, 通过将  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  复合金属氧化物负载天然沸石, 制备出的锰钛改性沸石在  $\text{pH} = 7$ , 初始  $\text{F}^-$  浓度为  $10 \text{ mg/L}$  时, 最大吸附容量为  $2.175 \text{ mg/L}$ 。其他的类似改性方法如铝系 [35]、氯化钙 [36] 以及壳聚糖改性天然沸石 [37] 等, 使带负电的沸石表面转变为带正电荷的外表面, 使沸石具有亲氟能力。与天然沸石相比, 合成沸石具有更高的吸附容量。GAN 等 [38] 以纳米埃洛石(HNT)为前体, 以 NaOH 为改性剂, 通过水热法合成了具有三维分层结构的花状沸石。合成的高纯度沸石对  $\text{F}^-$  表现出更强的吸附性能, 吸附容量高达  $161 \text{ mg/g}$ 。因此, 对天然

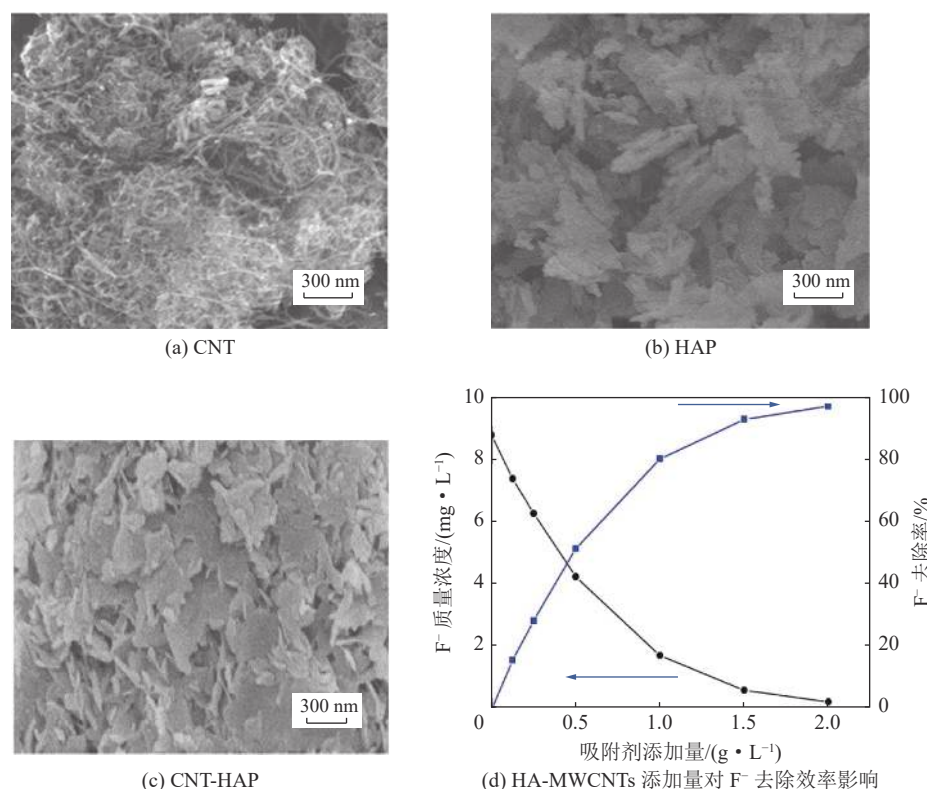


图3 CNT、HAP及CNT-HAP吸附剂的SEM图像及HA-MWCNTs吸附剂添加量对 $F^-$ 去除率影响<sup>[27,32]</sup>

Fig.3 SEM images of CNT, HAP and CNT-HAP adsorbents and the effect of HA-MWCNTs adsorbent addition on  $F^-$  removal efficiency<sup>[27,32]</sup>

沸石或者合成沸石进行适当的改性手段可以显著提高沸石的除氟能力。

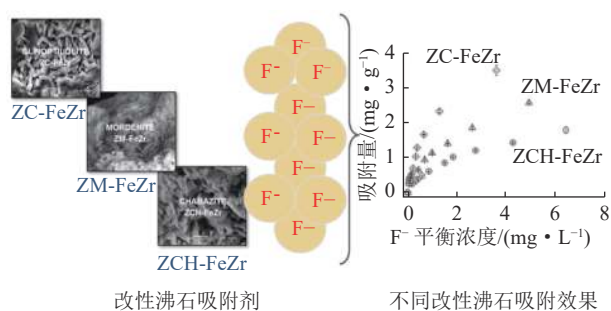


图4 FeZr改性天然沸石去除 $F^-$ 的性能分析<sup>[33]</sup>

Fig.4 Performance analysis of FeZr modified natural zeolite for fluoride removal<sup>[33]</sup>

### 1.2.2 黏土

黏土是由多种水合硅酸盐和一定量的氧化铝、碱金属氧化物和碱土金属氧化物组成。黏土类矿物比表面积大、化学和机械稳定性好,其独具的层状结构和高阳离子交换能力使得黏土类矿物表现出优良的除氟能力。常见的用于除氟的黏土类矿物包括膨润土、高岭石、蛭石和硅藻土等。MUDZIELWANA等<sup>[39]</sup>合成了一种利用 $Mn^{2+}$ 插层的膨润土制成的低成本吸附剂,并用于地下水除氟。在初始 $F^-$ 浓度为

5.4 mg/L, pH = 8.6的条件下, $F^-$ 去除率可达57%,且重复再生5次后仍有较高的去除效果。通过MgO改性的膨润土在pH为3~10内均具有较高的除氟效率<sup>[40]</sup>。但是 $HCO_3^-$ 的存在会与 $F^-$ 竞争吸附位点,导致 $F^-$ 去除率的降低。KAYGUSUZ等<sup>[41]</sup>开发了一种新型的海藻酸铝-蒙脱土复合吸附剂, $F^-$ 最大吸附容量可以达到31 mg/g,且溶液中其他常见的阴离子如 $Cl^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 对去除效果影响极低。还有使用多羟基铁改性的高岭土用于除氟研究,改性后的高岭土的表面积增至100  $m^2/g$ ,除氟效率超过90%,远高于未改性的去除率(11%)<sup>[42]</sup>。

### 1.2.3 羟基磷灰石

羟基磷灰石(HAP)是钙磷灰石的自然矿物化,微溶于水,具有良好的生物相容性和表面吸附性,可作为医疗、环境等领域的绿色环保材料。HAP具有特殊的六方晶型,内部存在大量通道,存在着大量的 $Ca^{2+}$ 、 $OH^-$ 离子,是一种性能优异的无机离子吸附交换材料。SANI等<sup>[43]</sup>通过在HAP表面上生长水滑石纳米粒子( $n$ -HT),开发了纳米水滑石/羟基磷灰石复合材料( $n$ -HT/HAP),并与单一成分的水滑石(cHT)和HAP比较除氟性能。结果显示,在 $F^-$ 初始浓度为5 mg/L或20 mg/L时, $n$ -HT/HAP的除氟效率可以达



到 98%, 吸附容量为 3.65 mg/g。n-HT/HAP 的除氟性能仅略优于 cHT(除氟效率为 97%, 吸附容量 3.53 mg/g)。但是 HAP 的存在使得 n-HT/HAP 具有很好的耐酸碱性能, 极大地拓展了应用范围。AYINDE 等<sup>[44]</sup>通过微波和超声组合改性方法合成了具有除氟和除菌双重功能的 Ag-MgO/纳米羟基磷灰石(Ag-MgOnHAP)复合材料。该吸附剂在反应 60 min 后就可以实现超过 90% 的 F<sup>-</sup>去除效率。还有学者通过简单的湿化学法原位合成了一种新型羟基磷灰石-蒙脱石(HAP-MMT)纳米复合材料, 相比 HAP 材料, HAP-MMT 的 F<sup>-</sup>吸附容量提高了 2 倍以上(16.7 mg/g)<sup>[45-46]</sup>。这是因为 MMT 层的扩展和 MMT 层插入到 HAP 层中, 使复合材料具有了剥离性质。为了降低生产 HAP 的成本, 可以选择生物材料作为合成 HAP 的潜在来源。MTAVANGU 等<sup>[47]</sup>就利用一种贝壳废弃物-鸟蛤壳作为合成 HAP 的前体材料, 合成了 HAP 改性吸附剂, 并用于饮用水的除氟过程。合成的 HAP 改性吸附剂的最大吸附容量为 14.053 mg/g, 但是需要较长的接触时间, 限制了其实际应用潜力。

#### 1.2.4 其他矿物类材料

ZHANG 等<sup>[36]</sup>基于坡缕石(HP)研发了一种具有价格低廉且制备过程简便的除氟吸附剂(La-Al-TAP), 作为一种无定型结构的吸附材料, 其表面积达到 95.58 m<sup>2</sup>/g, 相比改性前(34.31 m<sup>2</sup>/g)提高了 1.7 倍。且吸附过程中释放到溶液中的 C(La<sup>3+</sup>) < 5 μg/L、C(Al<sup>3+</sup>) < 0.20 mg/L, 证明了其实际应用的安全性。WANG 等<sup>[48]</sup>用磷酸盐改性方解石, 使方解石表面形成了纳米 HAP 涂层。改性方解石的除氟能力随着磷酸盐浓度的增加而增强。即使在低 F<sup>-</sup>浓度下(< 1 mol/L), 改性后的方解石的除氟效率也明显优于未改性方解石。此外, 该团队创新地使用固态核磁共振方法探究了改性方解石的除氟吸附机制。如图 5 所示, 基于 FNMR 光谱的化学位移推断吸附法去除 F<sup>-</sup>过程中的反应和产物种类, 揭示了改性方解石表面基团与 F<sup>-</sup>的反应过程。

此外, 随着废弃矿物资源化的研究日趋广泛, 诸多学者致力于粉煤灰应用水处理工艺的研究, 且已取得部分成效。周珊等<sup>[49]</sup>采用粉煤灰处理高氟废水, 当灰水质量比 1:20、溶液 pH 调整为 3, 搅拌时间 30 min 后, 氟离子质量浓度可从 260 mg/L 降低至 83.2 mg/L。BEHERA 等<sup>[50]</sup>以一种煤矿废弃物页岩粉末作为吸附剂, 并用 KOH 改性, 最终制备出的改性吸附剂的除氟效率可以达到 92.23%。虽然粉煤灰或其他废弃矿物材料处理含氟废水的过程可将其直接投入或简

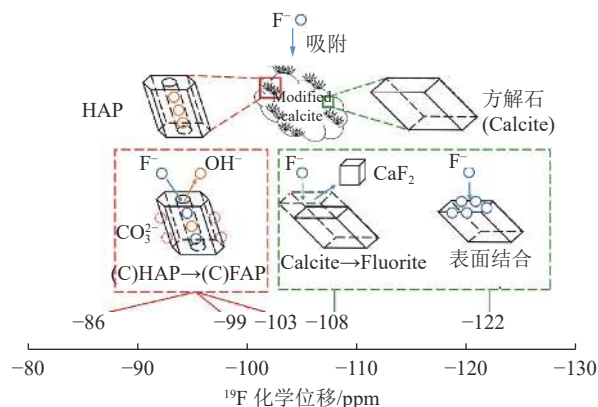


图5 磷酸改性方解石的3种氟吸附机制示意<sup>[48]</sup>

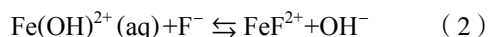
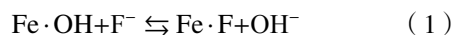
Fig.5 Schematic of three F<sup>-</sup> adsorption mechanisms of phosphoric acid-modified calcite<sup>[48]</sup>

单改性后应用, 达到以废治废之目的。但是吸附材料本身具备吸附量小、投加量大, 极易产生二次污染等问题。因此, 学者们更多致力于将此类矿物材料开发成与其理化性质相近的新型吸附材料。MORIYAMA 等<sup>[51]</sup>提出了一种将粉煤灰转化为人工沸石的新工艺, 包括高温、加压处理和脱水过程, 所制备的沸石具有较高的离子交换性能。王代芝等<sup>[52]</sup>通过 Ca(OH)<sub>2</sub> 改性粉煤灰制备改性吸附剂处理含氟废水, 除氟效率最高可达 98%, 展现了良好的应用潜力。

### 1.3 金属类吸附材料

#### 1.3.1 铁/铝基及其氧化物和氢氧化物

铁基和铝基吸附剂是应用较多的除氟吸附材料。常见的有铁(氢)氧化物、铁矿石和活性氧化铝等<sup>[53-54]</sup>。铁氧化物表面含有大量的不饱和配位点, 易与水中的 OH<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O 配合使表面生成活性 OH 基团, 并与 F<sup>-</sup>进行反应, 反应过程如式(1)和(2)所示。KUMAR 等<sup>[55]</sup>通过试验证实了粒状氢氧化铁在 pH 为弱酸性时对 F<sup>-</sup>的吸附容量为 7 mg/g。杨小洪等<sup>[56]</sup>对比了几种铁矿石的除氟效率, 结果显示在相同条件下, 铁矿石除氟效率的高低为水铁矿>磁铁矿>针铁矿>赤铁矿。其中磁铁矿易于磁性分离回收, 常被用作吸附载体用于去除污染物的研究。



活性氧化铝由于比表面积大(50~300 m<sup>2</sup>/g)、化学稳定性好且存在大量的晶格缺陷, 使其对 F<sup>-</sup>具有较强的吸附能力, 这也是目前应用最为广泛的 F<sup>-</sup>吸附材料之一<sup>[57]</sup>。一般认为, 活性氧化铝除氟的过程是通过静电吸附作用将 F<sup>-</sup>吸附到表面, 与羟基发生配体交换作用来实现吸附去除的目的<sup>[58]</sup>。YANG

等<sup>[59]</sup>以异丙氧基铝( $Al(O-i-Pr)_3$ )为前驱体制备高比表面积( $339\text{ m}^2/\text{g}$ )氧化铝吸附剂, 20 min 内对  $F^-$  的吸附容量可达  $135\text{ mg/g}$ 。YU 等<sup>[58]</sup>合成了  $\gamma$  相介孔氧化铝,  $F^-$  最大吸附量为  $8.25\text{ mg/g}$ , 在  $\text{pH}$  为 3 时, 去除效率可以达到 90%。HUANG 等<sup>[60]</sup>采用  $H_2O_2$  对空心管状结构的氧化铝表面进行羟基化改性, 通过增加活性位点的方式使吸附材料的  $F^-$  吸附容量提高至  $600\text{ mg/g}$ 。此外, 还有大量的研究将铁基和铝进行复合, 如 KABIR 等<sup>[61]</sup>合成了用于去除  $F^-$  的 Al-Fe-Mg 纳米复合材料, 在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  下的最佳煅烧制备温度下, 复合吸附剂最大吸附容量达到了  $90.68\text{ mg/g}$ , 表现出良好的吸附性和再生性。然而, 在采用铝基制备吸附剂时, 仍需考虑铝离子溶出的潜在影响, 主要体现在后续水处理工艺及其排放后对生态及人体健康方面。

### 1.3.2 稀土类金属及其氧化物

稀土类金属具有较大的离子半径, 核外电子空轨较多, 并且稀土类金属(水合)氧化物对羟基氧的极化作用较小, 表面羟基易于解离, 具有独特的亲氟性, 可有效去除水体中氟离子。KUMAR 等<sup>[62]</sup>将一种含有很多活性位点的丝瓜(LC)与纳米  $CeO_2$  结合, 合成了生物相容性好, 结构多孔, 可重复利用的 LC-Ce 吸附剂。研究表明与未改性的 LC 相比, LC-Ce 吸附剂表现出更好的除氟能力, 吸附容量达到了  $212\text{ mg/g}$ 。其吸附机制如图 6 所示, 涉及到配体交换、络合、以及吸附剂和  $F^-$  之间的静电相互作用。LIAO 等<sup>[63]</sup>合成了硅酸钡、硅酸镍、硅酸铈、硅酸钙、硅酸镁和硅酸铈 6 种硅酸盐吸附剂, 并将它们用于锌电解液中的  $F^-$  去除。结果表明硅酸铈吸附剂的除氟效果最好, 最大吸附容量为  $45.537\text{ mg/g}$ , 吸附剂中的 Ce 会与  $F^-$  发生络合, 形成 Ce-F 键。DONG 等<sup>[64]</sup>制备出一种负载镧的磁性阳离子水凝胶(MCH-La)。MCH-La 具有快速的吸附动力学, 在 10 min 内就可以实现 93% 的  $F^-$  去除率, 最大吸附容量为  $136.78\text{ mg/g}$ 。但是它的吸附过程高度依赖溶液  $\text{pH}$ , 仅在  $\text{pH}$  为  $2.8 \sim 4.0$  的酸性环境内才具有可观的去除效果。CHEN 等<sup>[65]</sup>通过简单的共沉淀法合成了磁性 Mg-Al-La 复合吸附材料。当 Mg-Al-La 物质的量之比为  $16:1:1$  时, 制备出的复合吸附剂对  $F^-$  的最大吸附容量可以达到  $65.75\text{ mg/g}$ 。该吸附剂仅用到了少量的 Al 和稀土 La, 最大化地降低了成本并提高了安全性能。ZAIDI 等<sup>[66]</sup>将  $CeO_2$  和  $Al_2O_3$  纳米颗粒相结合, 通过调节 Al 浓度来优化 Ce-Al 二元氧化物, 该实验保持 Ce 含量固定, 当 Ce 和 Al 物质的量比从  $1:6$

增加到  $1:9$  时, 吸附剂对氟化物的吸附容量呈现先增加后减小的趋势。当 Ce 与 Al 物质的量比为  $1:6$  时, 吸附容量最高。从材料的微晶尺寸来看, 摩尔比为  $1:3$  时, 吸附剂的尺寸最小, 表面积最大, 但对  $F^-$  的吸附量并没有表现出最高的吸附能力。这是归因于 Ce 和  $Al_2O_3$  之间的协同关系, 且 Ce-Al 二元氧化物对  $F^-$  表现出极高的吸附能力, 吸附量为  $384.6\text{ mg/g}$ 。但这只是在强酸性条件下( $\text{pH} = 2.4$ )才能发生。因此, Ce-Al 二元氧化物的研究还需要进一步的减少对  $\text{pH}$  的依赖, 以增强在实际工程应用中的竞争力。

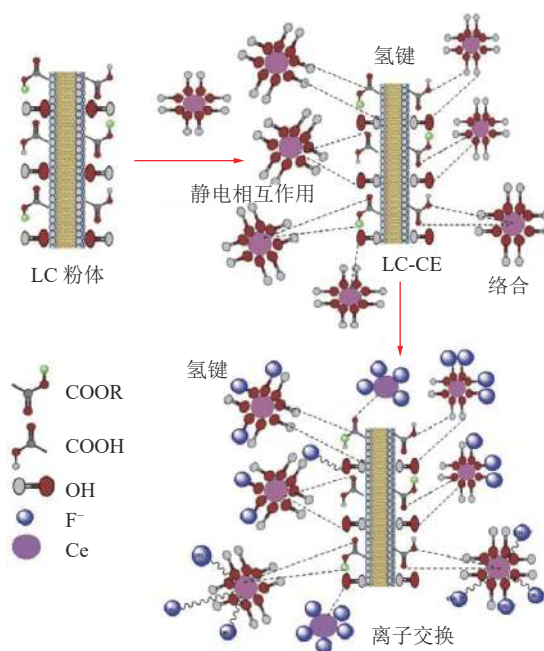


图 6 LC 与 Ce 和  $F^-$  吸附结合机制示意<sup>[50]</sup>

Fig.6 Schematic of the mechanism of LC binding to Ce and  $F^-$  adsorption<sup>[50]</sup>

稀土金属氧化物除氟效果好, 但成本较高, 将其负载于其他吸附剂上可以达到增加吸附效率和降低成本的目的, 这也是目前研究的主要方向。

### 1.3.3 其他金属类

用于去除  $F^-$  的金属类材料还有钙、锆、钛、镁等金属及其金属氧化物。GEORGE 等<sup>[67]</sup>制备了钙、镁改性活性  $Al_2O_3$ (AA)变体, 分别为 CMAA650 和 CMAA850。在中性条件下, AA、CMAA650 和 CMAA850 的最大除氟能力分别为  $2.48$ 、 $2.61$  和  $2.74\text{ mg/g}$ 。钙镁的改性减少了铝的浸出, 提高了吸附剂的安全性。酸活化活性  $Al_2O_3$  也可以显著提高其对  $F^-$  的吸附能力, 例如硫酸<sup>[67]</sup>和硝酸<sup>[68]</sup>。OLADOJA 等<sup>[69]</sup>将不同的 Mg 掺入颗粒基质(硅砂)中合成了一种复合材料, 解决了细粉形式下  $MgO$  难以固液分离的难题。硅砂很好的固定了  $MgO$ , 复合材料表现出  $9.03\text{ mg/g}$  的



除氟能力。锆基材料也可用于氟化物的去除。水合形式的四价锆可以生成带有丰富  $\text{OH}^-$ , 并参与氟的取代。DOU 等<sup>[70]</sup>通过试验验证了水合氧化锆在  $\text{pH}=4$  的酸性条件下,  $\text{F}^-$  吸附容量可达  $124 \text{ mg/g}$ , 该吸附剂通过带电表面与氟化物之间的静电作用以及表面羟基与  $\text{F}^-$  的交换达而起作用。层状双金属氢氧化物因其独特的结构特性表现出良好的除氟性能, 基于此, LYU 等<sup>[71]</sup>进一步研究了煅烧过的  $\text{Mg-Al-CO}_3$  层状双金属氢氧化物去除  $\text{F}^-$  的效果及其影响因素, 结果显示,  $500^\circ\text{C}$  下煅烧的材料吸附性能最好, 但是溶液中的共存离子会降低除氟效果, 其影响大小顺序为:  $\text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^- \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^- \gg \text{NO}_3^-$ 。

金属基及其氧化物、氢氧化物类吸附材料对  $\text{F}^-$  具有较强的亲和能力, 是极具潜力的除氟材料。而以钙、镁、钛、锆等其他金属氧化物及氢氧化物吸附材料的改性研究也趋向于增加比表面积、表面活性基团等、降低制备成本等方向发展。

#### 1.4 金属有机骨架化合物

金属-有机骨架(MOFs)材料是由金属离子或金属簇和有机配体在一定的温度和压力条件下通过自组装配位形成的多孔晶体材料, 具有比表面积大、孔隙率高、热稳定性好等优点, 已广泛的应用于催化、吸附、分离等领域<sup>[72-73]</sup>。赵璠云等<sup>[74]</sup>采用水热合成法制备了一种毛线团状球形结构的 La-MOFs 吸附剂, 最可几孔径为  $15.84 \text{ nm}$ , 吸附容量达到最大值  $43.1 \text{ mg/g}$ 。且 La-MOFs 对  $\text{F}^-$  的吸附动力学遵循准二级动力学反应模型, 吸附反应为多级控制过程。朱晖等<sup>[75]</sup>分别以硝酸铝和 1,3,5-苯三钾酸、对苯二甲酸, 以及氧化石墨烯(GO)为原料通过水热法制备了 3 种 MOFs 吸附材料, 吸附容量均远高于常用的活性氧化铝吸附剂, 且循环使用 5~7 次后同样试验条件下仍可保持 50% 的氟去除率, 具备良好的再生能力。其中, 掺杂 GO 的 MOFs 材料具备最优的稳定性与吸附性, 在  $293 \text{ K}$  时的最大吸附容量为  $63.29 \text{ mg/g}$ , 且溶液  $\text{pH}$  几乎对吸附效果无影响, 对  $\text{F}^-$  的吸附动力学遵循准二级动力学反应模型。MOFs 材料作为一种新型的多孔结晶材料, 具有吸附动力学快、吸附容量高、选择性好, 已在氟化物、重金属离子、微污染物去除方面逐步展开了研究。但是, MOFs 材料的高昂成本及高温、高湿环境的不稳定性仍阻碍着 MOFs 材料的进一步应用前景。

## 2 吸附法除氟影响因素及除氟机理

影响吸附法除氟的因素有  $\text{pH}$ 、温度、接触时间、

吸附剂投加量以及溶液中共存阴离子等。对于吸附法实际应用过程, 温度、吸附接触时间以及加药量等可通过基础设施及工艺参数优化进行便捷响应。而溶液  $\text{pH}$  及共存离子则需要针对不同水质需求选择特定的吸附剂进行处理。张曼等<sup>[76]</sup>通过研究发现, 在酸性( $\text{pH} < 5$ )条件下, 活性碳对  $\text{F}^-$  吸附效果更好, 而在弱酸性或中性条件下, 活性氧化铝对  $\text{F}^-$  的吸附效果较好, 除氟效率为最高达到  $85.9\%$  ( $\text{pH} = 7$ )。这主要归因于酸性条件下, 活性氧化铝表面带正电, 有利于静电吸附  $\text{F}^-$ , 然而,  $\text{pH}$  过低会促进  $\text{AlF}_2^+$ 、 $\text{AlF}^+$  络合物的形成, 影响水中  $\text{F}^-$  的去除效果。郜玉楠等<sup>[77]</sup>探究了微米氧化锆/沸石分子筛吸附氟的性能, 结果表明随着  $\text{pH}$  从 3 提升至 7 后, 吸附容量逐渐升高直到达到平衡态, 吸附量和去除率最高分别可达到  $0.36 \text{ mg/g}$  和  $95.48\%$ 。强酸环境下, 大量  $\text{H}^+$  的存在抑制了  $\text{HF}$  的水解, 使得吸附剂无法与  $\text{F}^-$  配位交换。相反, 由于  $\text{OH}^-$  与  $\text{F}^-$  形成了竞争关系, 抢夺  $\text{F}^-$  的吸附点位, 降低了吸附效率。溶液中存在的  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  等阴离子会与  $\text{F}^-$  存在竞争吸附的现象, 抢占吸附材料的活性位点。凌梅<sup>[78]</sup>以稀土类金属吸附剂 ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) 为对象, 考察了不同阴离子对  $\text{F}^-$  吸附效率的影响, 结果进一步证实溶液中的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  会极大地影响除氟效率, 影响大小排序为:  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。张艳素<sup>[79]</sup>基于铁锆复合氧化物吸附剂去处地下水中  $\text{F}^-$  的研究也揭示了腐植酸、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等对吸附效果的潜在影响。

针对不同条件下吸附剂除氟效果的差异, 应从吸附剂的吸附机理上分析。结合吸附过程的动力学、热力学方程以及仪器分析表征等多种手段揭示吸附过程的除氟机制是目前最成熟的研究手段。例如, LAI 等<sup>[80]</sup>在探究镧改性沸石的除氟机理时, 基于吸附等温线和吸附动力学的分析揭示了试验结果与 Langmuir 等温线模型相符, 吸附过程更符合准二级动力学模型。吸附过程是吸热的自发性过程。CHEN 等<sup>[81]</sup>研究了  $\text{pH}$  值对不同初始浓度的 La-Zr 磁性复合材料除氟效果。结果显示, 随着  $\text{pH}$  值从 2 升高到 3, 吸附量增加; 在  $\text{pH} = 3$  左右时, 吸附量不在增加, 而是保持稳定。然后通过 Zeta 电位分析可知, 该吸附剂材料的等电点为  $3(\text{pH}_{\text{zpc}} = 3)$ , 当  $\text{pH} < 3$  时, 吸附剂的表面电荷为正, 对阴离子氟化物吸附有利; 当  $\text{pH} > 3$  时, 吸附剂的表面变为负值, 对  $\text{F}^-$  的吸附变得不利。吸附剂去除氟化物的途径有以下 3 种: ①  $\text{F}^-$  在主体溶液扩散到吸附剂外表面; ②  $\text{F}^-$  逐

渐被吸附到吸附剂的外表面; ③吸附的  $F^-$  进入吸附剂的内表面。这个过程涉及到复杂的物理或化学吸附原理。在总结不同吸附剂去除氟化物的作用机制后,  $F^-$  的去除机制如图 7 所示。对于常规的沸石、活性炭类吸附材料, 可利用材料本身丰富的孔道及其孔道内贮存的离子基团等进行吸附以去除水中  $F^-$ 。对于复合材料而言, 不同成分间的相互掺杂会产生新的吸附过程, 如协同作用、离子络合和位点置换。常见的例如层状双氢氧化物, 当浸入溶液中时, 层间的阴离子如  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  等可以被  $F^-$  替代, 重组结构。纵然吸附剂材料不尽相同, 但是除氟机理仍是离子交换、静电作用、扩散等作用主导<sup>[82]</sup>。除氟机理的继续探索依旧是研究除氟吸附剂的一个重要组成部分, 尤其是在解释吸附剂材料表面物化性质、反应过程的自发性以及外界环境对吸附过程的影响, 以期为不同类型水质的含氟废水适配不同类型的吸附材料。

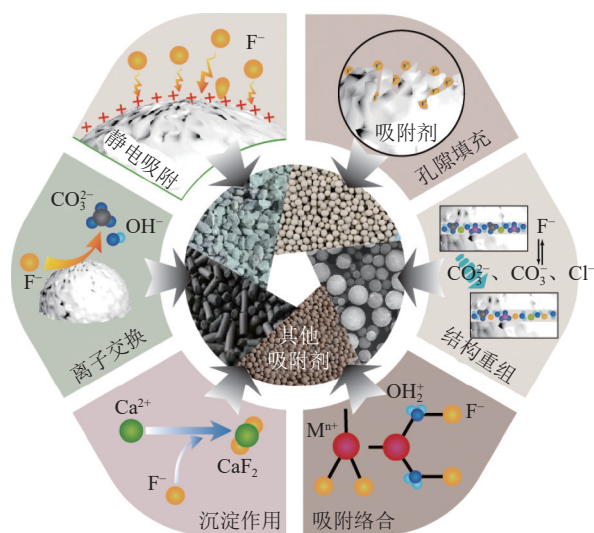


图 7 吸附法去除  $F^-$  的吸附机理示意

Fig.7 Schematic of the adsorption mechanism for removal of fluoride by adsorption

### 3 吸附法除氟应用效果分析

实际含氟废水成分复杂, 水质波动大, 包括残余含氟工业原料及生产半导体集成电路过程生产的高氟类工业废水、含氟矿井水及地下水等, 涵盖面之广, 其所面对的排放标准也不尽相同。目前大多数研究仍聚焦于实验室模拟配水方式来评价吸附剂的除氟效果, 难以反应其在实际废水处理中的效果。基于此, 笔者梳理了不同类型吸附材料在实际废水中的应用研究现状, 总结了不同类型吸附材料在多种条件下对不同浓度含氟废水的处理效果, 见表 1。可以

发现, 以沸石、活性炭、膨润土和羟基磷灰石及其改性类材料是应用较为广泛的吸附材料。例如, 羟基磷灰石/多壁碳纳米管吸附剂可以将初始浓度为  $8.79 \text{ mg/L}$  降低至  $0.25 \text{ mg/L}$ ,  $F^-$  去除率高达  $97.15\%$ <sup>[29]</sup>。当氢氧化钙纳米棒的吸附剂用量为  $2.0 \text{ g/L}$  时, 可以对初始氟化物浓度为  $550 \text{ mg/L}$  的高酸性电镀工业废水实现  $99.27\%$  的去除率<sup>[83]</sup>。另一方面, 以天然矿物或其改性材料为主的吸附材料, 如辉沸石、铜改性沸石及壳基 HAP, 在处理相对较低浓度 ( $< 10 \text{ mg/L}$ ) 的含氟废水时, 处理效果虽然比纳米材料吸附剂或高浓度含氟废水的处理效果差, 但仍然可以保持  $22\% \sim 65\%$  的去除效果, 在低浓度含氟废水的实际处理上展现了一定优势。

在评价吸附剂应用效果时, 再生性能和安全性能是评价吸附剂实际运行中的关键参数。关于再生和安全性能的探究已有一些研究, 但尚不全面。使用酸溶液或碱溶液再生是最常用的再生手段, 如  $NaOH$  是最常用的除氟吸附剂的再生剂。因为碱性条件下会存在大量的  $OH^-$  与  $F^-$  产生竞争。但再生效率并不是一直与碱浓度成正比。但需要注意的是, 解吸剂不能破坏吸附剂的自身结构。还有一些吸附剂具有极高的吸附容量, 但却面临着改性剂浸出的问题, 这极大地限制了吸附剂的应用前景。Al、Zr、La 等元素大量浸出会对环境产生负面影响, 危害人类健康。因此, 吸附剂的再生性能和安全性能与吸附效率同样重要, 尤其是实际工程运行工序, 其运行稳定性与浸出毒性等分析应予详细测试, 确保出水水质满足相应标准。

## 4 吸附法在矿井水处理中的发展方向

### 4.1 吸附法除氟工程应用分析

目前, 含氟矿井水的处理已经形成了化学沉淀法、离子交换、吸附法和膜法的主流工艺。其中首先以化学沉淀法进行高氟水的一级处理, 将氟化物含量降低至原浓度的  $2\%$  以下, 随后根据水质水量特点选择离子交换或吸附法进行深度去除。

表 2 总结了典型的吸附法应用矿井水除氟工程案例, 包括工艺路线及与运行效果分析。首先, 案例 1 分别采用了活性氧化铝和羟基磷灰石 (HAP) 为吸附剂, 一次应用效果证实 HAP 相比活性氧化铝具有更经济的运营和再生成本, 对于  $F^-$  含量略超过  $1.0 \text{ mg/L}$  的矿井水具有明显的经济性。案例 2 针对  $F^-$  为  $8.0 \text{ mg/L}$  的含氟矿井水, 分别验证了聚合氯化铝和羟基磷灰石单独及组合应用除氟的效果, 结果表明采

表 1 常见吸附材料在实际废水中的应用效果<sup>[26,29,40,46,80,83-93]</sup>

Table 1 Application effect of common adsorbent materials in actual wastewater<sup>[26,29,40,46,80,83-93]</sup>

废水类别	F <sup>-</sup> 初始质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	吸附材料	应用效果	参考文献	废水类别	F <sup>-</sup> 初始质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	吸附材料	应用效果	参考文献
工业废水	550	氢氧化钙纳米棒	处理了高酸性电镀工业废水, 可以达到99.27%的F <sup>-</sup> 去除效率	[83]	工业废水	5	改性膨润土	处理了含氟矿井水, 当吸附剂剂量为1 g/L时, 去除率可以达到87.8%, 氟化物浓度为0.63 mg/L	[90]
工业废水	148.2	铝土矿纳米复合材料	在高酸性铅锌冶炼废水中进行了评估, 结果表明, 当Cl <sup>-</sup> 、SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度超过1 000 mg/L和其他重金属(Zn、Pb和Mn)共存时, 初始F <sup>-</sup> 的吸附量也能达到80 mg/g	[84]	工业废水	5	辉沸石	处理了埃塞俄比亚地区的高浓度含氟废水, 去除率可以达到30%	[86]
工业废水	98.05	铜改性沸石	处理了工业硫酸锌废水, 当吸附剂用量为15 g/L时, 可以使初始F <sup>-</sup> 浓度从98.05 mg/L降低至44.09 mg/L	[80]	地下水	>4 000	AC/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料	吸附容量和去除效率仅为0.48 mg/g和5.05%	[91]
工业废水	24.38	活性炭	处理了玻璃行业废水, 除氟效率为66.11%	[85]	地下水	29.05	铜改性膨润土	处理了天然地下水, 使F <sup>-</sup> 浓度从29.05 mg/L降低至1.61 mg/L	[40]
工业废水	20.6	辉沸石	处理了埃塞俄比亚地区的高浓度含氟废水, 去除率可以达到20%	[86]	地下水	4	AC-Al(OH) <sub>3</sub> (AC由枣茎合成)	处理了地下水, 可使F <sup>-</sup> 浓度降低至0.98 mg/L	[92]
工业废水	20	改性沸石	处理了矿井水, 氟化物去除率达72.7%	[87]	地下水	3.10	胺官能化GO	处理了实际地下水样品, 使实际F <sup>-</sup> 浓度从3.10 mg/L降低至1.24 mg/L	[26]
工业废水	11	活性炭	处理了造船行业废水, 除氟效率为65.45%	[85]	地表水	3.29	壳基HAP吸附剂	当吸附剂剂量为6 g/L, 吸附时间为12 h时, 去除效率65%	[46]
工业废水	8.79	HA-MWCNTs	处理了兰州铀浓缩厂的实际废水, 可使F <sup>-</sup> 浓度由8.79 mg/L降低至0.25 mg/L	[88]	饮用水	4.50	GO/纳米复合材料	F <sup>-</sup> 浓度从4.50 mg/L降低至(0.202 ± 0.05) mg/L	[88]
工业废水	8.79	羟基磷灰石/多壁碳纳米管	处理了实际核工业废水, 从8.79 mg/L降低至0.25 mg/L(去除率为97.15%)	[29]	饮用水	0.2 ~ 1.2	多壁碳纳米管	去除效率为71.8% ~ 83.3%	[93]
工业废水	7.59	沸石-铅粉	处理了玻璃工业废水, 用沸石-铅粉在脉冲超声、连续超声和搅拌的模式下, 分别使F <sup>-</sup> 浓度降低至1.48、1.59和1.71 mg/L	[89]					

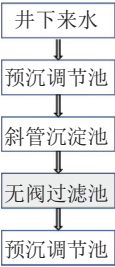
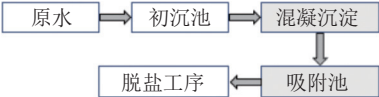
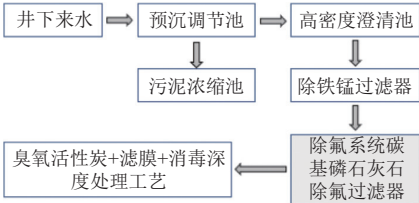
用 2 种药剂组合的方式在长期应用的基础上具有综合成本和去除效果的双重优势, 可避免单一药剂出现的出水不达标或 TDS 超标问题。案例 3 采用的高效碳基磷石灰石在处理低浓度超标含氟矿井水时同样具有不错的吸附效果, 但一次投资需平衡设置调酸系统、除氟再生系统等辅助设施, 适用性受到了一定限制。

由于吸附法工程运用产生的已公开的经济性分

析数据较少, 根据公开可查阅的资料显示, HAP 和铝基吸附剂是吸附法的核心材料, 根据水质水量规模, 统筹考虑物料成本, 能源基建成本, 设备投资成本, 人力及再生成本等, 来最终选取廉价的天然矿物吸附材料或高效吸附剂。虽然针对大规模、低浓度的含氟矿井水而言, 廉价的天然矿物吸附材料(如 HAP、硅藻土等)常常作为工程运用的首选。然而, 在实际运行过程中, 天然矿物材料也存在着吸附容量差, 需



表 2 除氟实际工程应用案例分析  
Table 2 Practical engineering application of defluorination

来水水质	出水水质	吸附材料	工艺流程	工艺规模及成本分析	评价	参考文献
矿井水， C(F <sup>-</sup> )> 1 mg/L	C(F <sup>-</sup> )> 1 mg/L	活性氧化铝		总投资2 870.11万元，占地面积2 025 m <sup>2</sup> ，运行成本1.959 元/t，再生成本0.825 3 元/t	易受水中HCO <sub>3</sub> 的干扰，出水F <sup>-</sup> 浓度难以达到《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)Ⅲ类标准	[94]
	C(F <sup>-</sup> )< 1 mg/L	羟基磷灰石		总投资1 872.66万，占地面积1 055.25 m <sup>2</sup> ，运行成本1.159 元/t，再生成本0.004 7 元/t	占地面积更小，一次性投资成本低，出水F <sup>-</sup> 浓度可达到《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)Ⅲ类标准	
含氟矿井水， C(F <sup>-</sup> )> 8 mg/L， 水量2万 m <sup>3</sup> /d	C(F <sup>-</sup> )< 1 mg/L	聚合氯化铝		单独使用聚合氯化铝，达标排放成本2.6元/t	可能产生水中TDS 质量浓度超过1 000 mg/L	[95]
		羟基磷灰石		单独使用羟基磷灰石，达标排放成本3.39 元/t	羟基磷灰石吸附能力有限，可能造成水质波动时出水不达标的问题，需设置二级吸附系统	
		聚合氯化铝+羟基磷灰石		聚合氯化铝+羟基磷灰石梯级联用，综合运行成本3.76 元/t	可避免过量加药导致的TDS显著增高和水质波动导致出水不达标的问题	
矿井水，C(F <sup>-</sup> )> 1 mg/L，水量 5 000 m <sup>3</sup> /d	C(F <sup>-</sup> )< 1 mg/L	高效碳基磷 石灰石		全工艺综合运行成本1.5 元/t，其中需要配备除氟调酸系统、除氟再生系统、高氟废水化学预沉器、再生废水钙基化除氟加药装置等配套设施，一次投资费用较高		[5]

频繁再生的问题,对长期的运营仍是一笔不小的成本挑战。

4.2 吸附法除氟应用前景

随着我国西部地区煤炭产量不断增加,西部地区煤矿矿井水量将会持续增加,预计 2035 年将达到 47.4 亿 m<sup>3</sup> [2]。而我国高氟矿井水有又主要分布在神东、宁煤、淮南、鹤壁等矿区,其共同特征是 pH>7,矿井水呈偏碱性 [82]。2021 年,国家发展改革委联合生态环境部等九个部门印发了《关于推进污水资源化利用的指导意见》,明确指出我国污(废)水资源化利用发展方向。可以预见,矿井水资源化利用仍然是掣肘煤矿可持续发展的难题。

吸附法处理含氟类矿井水的发展前景除了受到新材料、新技术发展的影响外,还与国家政策、煤炭行业的发展紧密相关。因此,根据我国煤炭行业发展趋势,吸附法应用矿井水除氟工艺发展应在“因地制宜”的原则前提下针对性开展,如图 8 所示。

首先,根据不同地区的相关政策、矿区所执行的

排放标准、当地的环境承载量以及水质水量规模开发应用不同的除氟工艺,实现矿井水分级处理、分质利用。

其次,对于西部典型的聚集型煤炭基地而言,吸附法处理大水量低浓度(< 10 mg/L)的含氟矿井水时,研发思路应在加强相关基础理论研究的基础上,围绕天然/废弃(矿)物材料和新型环保的高效吸附剂 2 种思路开展。①充分利用天然矿物材料(如沸石、煤矸石等)或废弃物(粉煤灰、矿渣、钢渣等)的廉价易得性,从改造负载基理化性能(如孔径和表面官能团)提升吸附法除氟效率;②针对性开发以炭基、铝基或其他新型高分子吸附材料,充分考虑杂盐复杂水质条件下 F<sup>-</sup>去除机制,如溶液 pH、其他阴离子浓度等因素。探究并优化吸附容量、吸附与再生效率,评估吸附材料的稳定性与安全性,以开发相应的吸附材料或装备,根据水质水量特点,可实现不同种类的自然矿物吸附材料与高效吸附剂的梯级、联用处理。

最后,实现吸附工艺与煤矿原有的全流程水处理

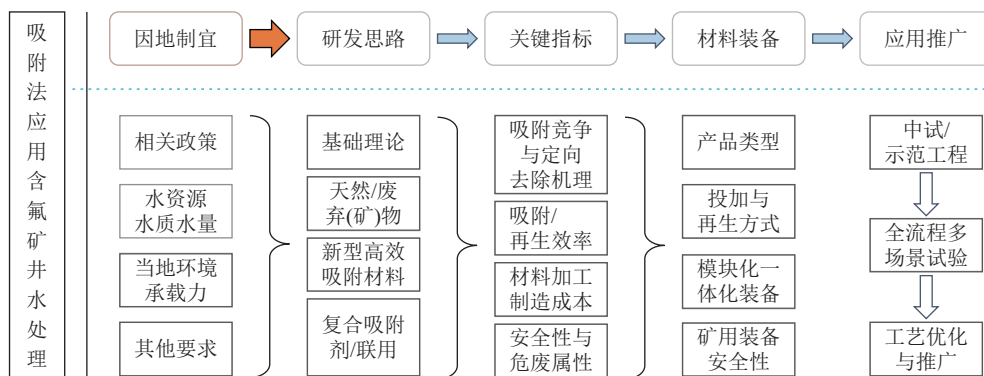


图8 吸附法应用矿井水除氟技术发展前景

Fig.8 Development prospect of the application of adsorption method in the mine water fluoride removal technology

理工艺耦合。统筹考虑矿区水处理工艺及场地等因素,以设施改扩建或一体式装备嵌入等灵活的药剂投加方式,完善除氟吸附材料的工业应用与推广。

尽管目前基于多种吸附载体的改性吸附药剂取得了丰硕的研究成果,但是受限于制备工序的繁简和物料应用成本,吸附法在实际工程运行上仍需克服上述发展瓶颈。相信未来随着新技术、新方法的不断更新,在以工程实际需求为导向的前提下充分挖掘吸附法除氟工序的全生命周期管理与实施的可行性与经济性,开发低成本、高吸附效能的环境友好型吸附材料,并将之作为水生态文明建设的重点领域范畴,以不断推进技术进步与产业升级。

## 5 结 论

1) 伴随着国家相关政策执行标准的日趋严格以及人们对环境保护的更多关注,以 1.0 mg/L 为 F<sup>-</sup>排放标准的产业会进一步增多。炭基、天然矿物、金属以及 MOFs 等吸附材料对水中 F<sup>-</sup>的去除研究已取得诸多成果。稀土类金属及其氧化物、MOFs 等材料虽具有更出色的吸附能力,但受限于材料制备工序及成本,尚不具备广泛应用于实际工程中的条件。氧化铝、羟基磷灰石等吸附材料在实际工程中展现出了良好的去除效果及应用前景。

2) 运行成本和安全性能是吸附法实际运行中的核心要素。运行成本不仅包括原材料及改性工艺方法,还应开展吸附剂再生研究,实现吸附剂多次循环利用。此外,改性吸附材料实际应用过程应避免由材料本身带来的二次污染问题,在聚焦吸附剂本身的吸附性能及成本性的同时,还应该多关注吸附材料本身的安全性能研究。

3) 吸附法应用矿井水处理中应以天然(废弃)矿物材料物化改性以及安全高效的吸附剂开发为主要研究方向。加强吸附机理深入研究,控制关键制备

要素,开发适用于不同水质水量环境下的吸附剂及配套装备,嵌入到全流程水处理工艺,实现矿井水全流程绿色、高效、低成本处理。

## 参考文献(References):

- [1] 张颖,张磊,李喜林. 纳米ZrO<sub>2</sub>-SRB颗粒对酸性铬和氟污染地下水的修复[J]. 环境工程学报, 2020, 14(5): 1170-1179.  
ZHANG Ying, ZHANG Lei, LI Xilin. Repair of chromium and fluoride contaminated groundwater by nanoparticles ZrO<sub>2</sub>-SRB[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(5): 1170-1179.
- [2] 顾大钊,李井峰,曹志国,等. 我国煤矿矿井水保护利用发展战略与工程科技[J]. 煤炭学报, 2021, 46(10): 3079-3089.  
GU Dazhao, LI Jingfeng, CAO Zhiguo, et al. Technology and engineering development strategy of water protection and utilization of coal mine in China[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(10): 3079-3089.
- [3] 顾大钊,李庭,李井峰,等. 我国煤矿矿井水处理技术现状与展望[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(1): 11-18.  
GU Dazhao, LI Ting, LI Jingfeng, et al. Current status and prospects of coal mine water treatment technology in China[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(1): 11-18.
- [4] 张海琴,包一翔,唐佳伟,等. 神东矿区天然矿物中的氟化物浸出规律研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(2): 436-448.  
ZHANG Haiqin, BAO Yixiang, TANG Jiawei, et al. Study on fluoride leaching regularity of natural minerals in Shendong Mining Area[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(2): 436-448.
- [5] 苏双青,赵焰,徐志清,等. 我国煤矿矿井水氟污染现状与除氟技术研究[J]. 能源与环境, 2020, 42(11): 5-10.  
SU Shuangqing, ZHAO Yan, XU Zhiqing, et al. Status quo of fluoride pollution of coal mine water in China and research on fluoride removal technology[J]. China Energy and Environmental Protection, 2020, 42(11): 5-10.
- [6] 桑树勋,袁亮,刘世奇,等. 碳中和地质技术及其煤炭低碳化应用前瞻[J]. 煤炭学报, 2022, 47(4): 1430-1451.  
SANG Shunxun, YUAN Liang, LIU Shiqi, et al. Geological technology for carbon neutrality and its application prospect for low carbon coal exploitation and utilization[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(4): 1430-1451.
- [7] HUANG H, LIU J, ZHANG P, et al. Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from

- semiconductor wastewater using chemical precipitation[J]. *Chem Eng J*, 2017, 307: 696–706.
- [ 8 ] SAMADI M T, ZARRABI M, SEPSHR M N, *et al.* Removal of fluoride ions by ion exchange resin: kinetic and equilibrium studies[J]. *Environ Eng Manag J*, 2014, 13(1): 205–214.
  - [ 9 ] MENG C, ZHENG X, HOU J, *et al.* Preparation and defluoridation effectiveness of composite membrane sorbent MFS-AA-PVDF[J]. *Water Air Soil Poll*, 2020, 231(2): 1–10.
  - [ 10 ] DEGHANI M H, HAGHIGHAT G A, YETILMEZSOY K, *et al.* Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using single- and multi-walled carbon nanotubes[J]. *J Mol Liq*, 2016, 216: 401–410.
  - [ 11 ] BRAIK S, AMOR T B, MICHELIN L, *et al.* Natural water defluoridation by adsorption on Laponite clay[J]. *Water SCI Technol*, 2022, 85(6): 1701–1719.
  - [ 12 ] GAI W Z, DENG Z Y, A comprehensive review of adsorbents for fluoride removal from water: performance, water quality assessment and mechanism[J]. *Environ SCI-Wat Res*, 2021, 7, 1362–1386.
  - [ 13 ] RASHID U S, BEZBARUAH A N, Citric acid modified granular activated carbon for enhanced defluoridation[J]. *Chemosphere*, 2020, 252: 126639.
  - [ 14 ] VENCES-ALVAREZ E, VELAZQUEZ L H, CHAZARO-RUIZ L F, *et al.* Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum–carbon[J]. *J Colloid Interf SCI*, 2015, 455: 194–202.
  - [ 15 ] CHOONG C E, KIM M, YOON S, *et al.* Mesoporous La/Mg/Si-incorporated palm shell activated carbon for the highly efficient removal of aluminum and fluoride from water[J]. *J Taiwan Insf Chem E*, 2018, 93: 306–314.
  - [ 16 ] SAINI A, MAHESHWARI P H, TRIPATHY S S, *et al.* Processing of rice straw to derive carbon with efficient de-fluoridation properties for drinking water treatment[J]. *J Water Process Eng*, 2020, 34: 101136.
  - [ 17 ] LEYVA-RAMOS R, RIVERA-UTRILLA J, MEDELLIN-CASTILLO N A, *et al.* Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char[J]. *Chem Eng J*, 2010, 158(3): 458–467.
  - [ 18 ] NIGRI E M, MAYER D A, MARIA A P C, *et al.* Cow bones char as a green sorbent for fluorides removal from aqueous solutions: batch and fixed-bed studies[J]. *Environ SCI Pollut R*, 2017, 24(3): 2364–2380.
  - [ 19 ] ALKURDI S S A, AL-JUBOORI R A, BUNDSCHUH J, *et al.* Effect of pyrolysis conditions on bone char characterization and its ability for arsenic and fluoride removal[J]. *Environ Pollut*, 2020, 262: 114221.
  - [ 20 ] ZHAO P, HAN E H, SONG Y, *et al.* Synergistic effect of F<sup>-</sup> ions and scratch on the dynamic corrosion behavior of ZTi60[J]. *Corrosion Sci*, 2022, 203: 110355.
  - [ 21 ] ZUNIGA-MURO N M, BONILLA-PETRICIOLET A, MENDOZA-CASTILLO D I, *et al.* Fluoride adsorption properties of cerium-containing bone char[J]. *J Fluorine Chem*, 2017, 197: 63–73.
  - [ 22 ] DELGADILLO-VELASCO L, HERNANDEZ-MONTOYA V, CERVANTES F J, *et al.* Bone char with antibacterial properties for fluoride removal: Preparation, characterization and water treatment[J]. *J Environ Manage*, 2017, 201: 277–285.
  - [ 23 ] NIGRI E M, BHATNAGAR A, ROCHA S D F. Thermal regeneration process of bone char used in the fluoride removal from aqueous solution[J]. *J Clean Prod*, 2017, 142: 3558–3570.
  - [ 24 ] MIRETZKY P, CIRELLI A F. Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: a review[J]. *J Fluorine Chem*, 2011, 132(4): 231–240.
  - [ 25 ] XU C, LI J, HE F, *et al.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-expanded graphite nano-sandwich structure for fluoride removal from aqueous solution[J]. *Rsc Adv*, 2016, 6: 97376–97384.
  - [ 26 ] JEYASEELAN A, GHFAR A A, NAUSHAD M, *et al.* Design and synthesis of amine functionalized graphene oxide for enhanced fluoride removal[J]. *J Environ Chem Eng*, 2021, 9(4): 105384.
  - [ 27 ] BOTSA S M, BASAVAIAH K, Defluoridation in aqueous solution by a composite of reduced graphene oxide decorated with cuprous oxide via sonochemical[J]. *Arab J Chem*, 2020, 13(11): 7970–7977.
  - [ 28 ] ZHANG J, CHEN N, SU P, *et al.* Fluoride removal from aqueous solution by Zirconium-Chitosan/Graphene Oxide Membrane[J]. *React Funct Polym*, 2017, 114: 127–135.
  - [ 29 ] RUAN Z, YIAN Y, RUAN J, *et al.* Synthesis of hydroxyapatite/multi-walled carbon nanotubes for the removal of fluoride ions from solution[J]. *Appl Surf SCI*, 2017, 412: 578–590.
  - [ 30 ] TANG Q, DUAN T, LI P, *et al.* Enhanced defluoridation capacity from aqueous media via hydroxyapatite decorated with carbon nanotube[J]. *Front Chem*, 2018, 6: 104.
  - [ 31 ] SUJANA M G, ANAND S. Fluoride removal studies from contaminated ground water by using bauxite[J]. *Desalination*, 2011, 267(2-3): 222–227.
  - [ 32 ] ARCIBAR-OROZCO, ARCIBAR-OROZCO J A, FLORES-RANGEL J R, *et al.* Synergistic effect of zeolite/chitosan in the removal of fluoride from aqueous solution[J]. *Environ Technol*, 2018, 41(12)
  - [ 33 ] VELAZQUEZ-PENA G C, OLGUIN-GUTIERREZ M T, SOLACHE-RIOS M J, *et al.* Significance of FeZr-modified natural zeolite networks on fluoride removal[J]. *J. Fluorine Chem*, 2017, 202: 41–53.
  - [ 34 ] YANG B, SUN G, QUAN B, *et al.* An Experimental Study of Fluoride Removal from Wastewater by Mn-Ti Modified Zeolite[J]. *Water-Sui*, 2021, 13(23): 3343.
  - [ 35 ] TEUTLI-SEQUEIRA A, SOLACHE-RIOS M, MARTINEZ-MIRANDA V, *et al.* Behavior of fluoride removal by aluminum modified zeolitic tuff and hematite in column systems and the thermodynamic parameters of the process[J]. *Water Air Soil Poll*, 2015, 226(8): 1–15.
  - [ 36 ] ZHANG Z, TAN Y, ZhONG M, Defluorination of wastewater by calcium chloride modified natural zeolite[J]. *Desalination*, 2011, 276(1-3): 246–252.
  - [ 37 ] PENG S, ZENG Q, GUO Y CH, *et al.* Technology, Biotechnology, Defluoridation from aqueous solution by chitosan modified natural zeolite[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2013, 88(9): 1707–1714.
  - [ 38 ] TIAN Z, GAN Y. In situ synthesis of structural hierarchy flower-like zeolite and its application for fluoride removal in aqueous solution[J]. *J Nanomater*, 2019, 3: 1–11.
  - [ 39 ] MUDZIELWANA R, GITARI W M, AKINYEMI S A, *et al.* Synthesis, characterization, and potential application of Mn 2+-intercalated bentonite in fluoride removal: adsorption modeling and



- mechanism evaluation[J]. *Appl Water Sci*, 2017, 7: 4549–4561.
- [40] THAKRE D, RAYALU S, KAWADE R, *et al.* Magnesium incorporated bentonite clay for defluoridation of drinking water[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 180(1-3): 122–130.
- [41] KAYGUSUZ H, COSKUNIRMAK M H, KAHYA N, *et al.* Aluminum alginate–montmorillonite composite beads for defluoridation of water[J]. *Water Air Soil Poll*, 2015, 226(1): 1–9.
- [42] MUSCHIN T, ZULCHIN H, JIA M J C, Adsorption Behavior of Polyhydroxy - Iron - Modified Coal - Bearing Kaolin for Fluoride Removal[J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(13): 3075–3083.
- [43] SANI T, ADEM M, FETTER G, *et al.* Defluoridation performance comparison of nano-hydroxalcalite/hydroxyapatite composite with calcined hydroxalcalite and hydroxyapatite[J]. *Water Air Soil Poll*, 2016, 227(3): 1–8.
- [44] AYINDE W B, GITARI W M, MUNKOMBWE M, *et al.* Green synthesis of Ag/MgO nanoparticle modified nanohydroxyapatite and its potential for defluoridation and pathogen removal in groundwater[J]. *Phys Chem Earth, Parts A/B/C*, 2018, 107: 25–37.
- [45] FERNANDO M S, WIMALASIRI A, RATNAYAKE S P, *et al.* Improved nanocomposite of montmorillonite and hydroxyapatite for defluoridation of water[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(61): 35588–35598.
- [46] MTAVANGU S G, MAHENE W, MACHUNDA R L, *et al.* Cockle (Anadara granosa) shells-based hydroxyapatite and its potential for defluoridation of drinking water[J]. *Results in Engineering*, 2022, 13: 100379.
- [47] LYU Y, SU X, ZHANG S, *et al.* Preparation and characterization of La (III)-Al (III) co-loaded hydrothermal palygorskite adsorbent for fluoride removal from groundwater[J]. *Water Air Soil Poll*, 2016, 227(12): 1–9.
- [48] WANG J, REN C, WANG H, *et al.* Mechanisms of fluoride uptake by surface-modified calcite: A <sup>19</sup>F solid-state NMR and TEM study[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133729.
- [49] 周 珊, 武明丽. 粉煤灰–石灰法处理含氟废水的研究[J]. *煤炭科学技术*, 2006(2): 60–62.  
Zhou Shan, Wu Mingli. Research on fly ash limestone method to treat waste water with fluorine content[J]. *Coal Science and Technology*. 2006(2): 60–62.
- [50] BEHERA B, SAHU H. Modified mine waste as an adsorbent for fluoride removal from contaminated water[J]. *Petrol Sci Technol*, 2022, 41(4): 493–506.
- [51] MORIYAM R, TAKEDA S, ONOZAKI M, *et al.* Large-scale synthesis of artificial zeolite from coal fly ash with a small charge of alkaline solution[J]. *Fuel*, 2005, 84(12/13): 1455–1461.
- [52] 王代芝, 周 珊, 赵桂芳. 用改性粉煤灰处理含氟废水的试验[J]. *粉煤灰综合利用*, 2005(4): 26–28.  
WANG Daizhi, ZHOU Shan, ZHAO Guifang. Removal of fluoride from wastewater by adsorption of modified fly ash[J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2005(4): 26–28.
- [53] BAVDA A R, BAPAT P S, JOSHI V B, *et al.* Investigating the chemistry of alumina based defluoridation using safe H<sup>+</sup> source[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, 43(47): 21699–21708.
- [54] CHAUDHARY M, BHATTACHARYA P, MAITI A. Synthesis of iron oxyhydroxide nanoparticles and its application for fluoride removal from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016 (4): 4897–4903.
- [55] KUMAR E, BHATNAGAR A, JI M, *et al.* Defluoridation from aqueous solutions by granular ferric hydroxide (GFH)[J]. *Water Res*, 2009, 43(2): 490–498.
- [56] 杨小洪, 魏世勇, 李永峰. 几种铁氧化物吸附氟的能力及影响因素的研究[J]. *湖北民族学院学报(自然科学版)*, 2009, 27(3): 248–253.  
YANG Xiaohong, WEI Shiyong, LI Yongfeng. Fluoride adsorption capacity and influence factors of several iron oxides[J]. *Journal of Hubei Minzu University (Natural Sci Edition)*, 2009, 27(3): 248–253.
- [57] DU J, SABATINI D A, Butler E C, *et al.* Synthesis, characterization, and evaluation of simple aluminum-based adsorbents for fluoride removal from drinking water[J]. *Chemosphere*, 2014, 101: 21–27.
- [58] YU C, LIU L, WANG X, *et al.* Fluoride removal performance of highly porous activated alumina[J]. *J. Sol-Gel Sci Technol*, 2023, 106, 471–479.
- [59] YANG C, GAO L L, WANG Y X, *et al.* Fluoride removal by ordered and disordered mesoporous aluminas[J]. *Microporo Mesop Mat*, 2014, 197(10): 156–163.
- [60] HUANG L, YANG Z H, ZHANG Z X, *et al.* Enhanced surface hydroxyl groups by using hydrogen peroxide on hollow tubular alumina for removing fluoride[J]. *Microporo Mesop Mat*, 2020, 297: 110051.
- [61] KABIR H, GUPTA A K, DEBNATH D. Synthesis, optimization and characterization of mesoporous Mg-Al-Fe tri-metal nanocomposite targeting defluoridation: Synergistic interaction of molar ratio and thermal activation[J]. *J Mol Liq*, 2018, 268: 376–385.
- [62] NEHRA S, RAGHAV S, KUMAR D. Biomaterial functionalized cerium nanocomposite for removal of fluoride using central composite design optimization study[J]. *Environ Pollut*, 2020, 258: 113773.
- [63] LIAO Z, ZHAO S, DAI Y, *et al.* Removal of Fluorine from Zinc Electrolyte by Cerium Silicate[J]. *J Sustain Metall*, 2021, 7(4): 1425–1433.
- [64] DONG S, WANG Y. Characterization and adsorption properties of a lanthanum-loaded magnetic cationic hydrogel composite for fluoride removal[J]. *Water Res*, 2016, 88: 852–860.
- [65] ZHAO W, CHEN Y, ZHANG W. J. A. P. J. o. C. E. Rapid and convenient removal of fluoride by magnetic magnesium-aluminum-lanthanum composite: Synthesis, performance and mechanism[J]. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2017, 12(4): 640–650.
- [66] ZAIDI R, KHAN S, FAROOQI I, *et al.* Investigation of kinetics and adsorption isotherm for fluoride removal from aqueous solutions using mesoporous cerium–aluminum binary oxide nanomaterials[J]. *Rsc Adv*, 2021, 11(46): 28744–28760.
- [67] SINGH P K, SAHARAN V K, GEOEGE S. Studies on performance characteristics of calcium and magnesium amended alumina for defluoridation of drinking water[J]. *J Environ Chem Eng*, 2018, 6(1): 1364–1377.
- [68] KUMARI U, BEHERA S K, MEIKAP B C. A novel acid modified alumina adsorbent with enhanced defluoridation property: Kinetics, isotherm study and applicability on industrial wastewater[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 365: 868–882.
- [69] OLADOJA N A, CHEN S, DREWES J E, *et al.* Characterization of granular matrix supported nano magnesium oxide as an adsorbent for defluoridation of groundwater[J]. *Chem Eng J*, 2015, 281:

- 632–643.
- [70] XU N, LIU Z, DONG Y, *et al.* Controllable synthesis of mesoporous alumina with large surface area for high and fast fluoride removal[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(14): 15253–15260.
- [71] LYU L, HE J, WEI M, *et al.* Factors influencing the removal of fluoride from aqueous solution by calcined Mg–Al–CO<sub>3</sub> layered double hydroxides[J]. *J Hazard Mater*, 2006, 133: 119–128.
- [72] ZHAO X, ZHENG M, GAO X, *et al.* The application of MOFs-based materials for antibacterials adsorption, Coord[J]. *Chem. Rev.*, 2021, 440: 213970.
- [73] LIU B, LIU M, XIE Z, LI Y, ZHANG A. Performance of defective Zr-MOFs for the adsorption of anionic dyes[J], *J Mater Sci*, 2022, 57: 5438–5455.
- [74] 赵璿云, 胡家朋, 刘瑞来, 等. La-金属有机骨架化合物的制备及其除氟性能研究[J]. *化学通报*, 2021, 84(1): 75–80.  
ZHAO Jinyun, HU Jiapeng, LIU Ruilai, *et al.* Fabrication of La-MOFs adsorbents and its fluorine removal performance[J]. *Chemistry*, 2021, 84(1): 75–80.
- [75] 朱 晖. Al-MOF吸附材料的制备及其去除水中氟离子的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2021.  
ZHU Hui. Study on the preparation of Al-MOF adsorption material and its removal of fluoride from water[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2021.
- [76] 张 曼, 李多松, 王 可. 吸附法去除火电厂冲灰水氟离子的研究[J]. *广东化工*, 2011, 38(3): 152–153.  
ZHANG Man, LI Duosong, WANG Ke. Study on removing fluoride ion in ash sluicing water of thermal power plant by adsorption process[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2011, 38(3): 152–153.
- [77] 邵玉楠, 茹雅芳, 王 静, 等. 微米氧化锆/沸石分子筛处理高氟地下水的研究[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(3): 49–53.  
GAO Yunan, RU Yafang, WANG Jing, *et al.* Treatment of high fluoride groundwater by micron zirconia/zeolite molecular sieve[J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(3): 49–53.
- [78] 凌 梅. 两种La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>吸附剂对氟离子的吸附研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.  
LING Mei. Research on F<sup>-</sup> adsorption by two types of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> adsorbent[D]. Harbin Institute of Technology, 2016.
- [79] 张艳素. 铁锆复合氧化物去除砷氟的性能研究及机制探讨[D]. 北京林业大学, 2012.  
ZHANG Yansu. Arsenic and Fluoride Removal from Water by an Iron-Zirconium Oxide: Performance and Mechanism[D]. Beijing Forestry University, 2012.
- [80] LAI Y, KAI Y, CHAO Y, *et al.* Thermodynamics and kinetics of fluoride removal from simulated zinc sulfate solution by La(III)-modified zeolite[J]. *T Nonferrous Metal Soc*, 2018, 28(4): 783–793.
- [81] CHEN P, ZHANG W, LI M, *et al.* Facile synthesis of magnetic La-Zr composite as high effective adsorbent for fluoride removal[J]. *Rsc Adv*, 2016, 6(42): 35859–35867.
- [82] 刘 航, 彭 稳, 陆继来, 等. 吸附法处理含氟水体的研究进展[J]. *水处理技术*, 2017, 43(9): 13–18.  
LIU Hang, PENG Wen, LU Jizhang, *et al.* Research progress of fluoride-containing wastewater treatment by adsorption method[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(9): 13–18.
- [83] CHAUDHARY M, and MAITI A. Defluorination by highly efficient calcium hydroxide nanorods from synthetic and industrial wastewater[J]. *Colloid Surface A*, 2019, 561: 79–88.
- [84] ALHASSAN S I, WANG H, HE Y, *et al.* Fluoride remediation from on-site wastewater using optimized bauxite nanocomposite (Bx-Ce-La@500): Synthesis maximization, and mechanism of F-removal[J]. *J Hazard Mater*, 2022, 430: 128401.
- [85] BONYADI Z, KUMAR P S, FORONTAN R, *et al.* Ultrasonic-assisted synthesis of Populus alba activated carbon for water defluorination: application for real wastewater[J]. *Korean J Chem Eng*, 2019, 36(10): 1595–1603.
- [86] GOMEZ-HORTIGUELA L, PINAR A B, PEREZ-PARIENTE J, *et al.* Ion-exchange in natural zeolite stilbite and significance in defluorination ability[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2014, 193: 93–102.
- [87] 翟 宇, 李占五, 邓寅生, 等. 改性沸石吸附矿井水中氟离子的试验研究[J]. *煤炭科学技术*, 2010, 38(9): 121–124.  
ZHAI Yu, LI Zhanwu, DENG Yansheng, *et al.* Experiment research on modified zeolite applied to adsorb fluorine ion from mine water[J]. *Coal Science and Technology*, 2010, 38(9): 121–124.
- [88] SINGH N, KUMARI S, KHAN S. Improved fluoride removal efficiency using novel defluorination pencil[J]. *Mater Today Commun*, 2021, 28: 102521.
- [89] SAVARI A, HASHEMI S, ARFAEINIA H, *et al.* Physicochemical characteristics and mechanism of fluoride removal using powdered zeolite-zirconium in modes of pulsed & continuous sonication and stirring[J]. *Adv Powder Technol*, 2020, 31(8): 3521–3532.
- [90] 何瑞敏, 苏双青, 赵 焰, 等. 环境矿物材料对矿井水中氟化物的吸附性能研究[J]. *煤炭技术*, 2022, 41(8): 111–114.  
HE Ruimin, SU Shuangqing, ZHAO Yan, *et al.* Adsorption performance research of environmental minerals on fluoride ion in mine water[J]. *Coal Technology*, 2022, 41(8): 111–114.
- [91] FIORITO S, EPIFANO F, PALUMBO L, *et al.* Efficient removal of tartrazine from aqueous solutions by solid sorbents[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 290: 120910.
- [92] BAKHTA S, SADAOUY Z, BOUAZIZI N, *et al.* Functional activated carbon: from synthesis to groundwater fluoride removal[J]. *Rsc Adv*, 2022, 12(4): 2332–2348.
- [93] ANSARI M, KAZEMIPOUR M, DEGHANI M, *et al.* The defluorination of drinking water using multi-walled carbon nanotubes[J]. *J Fluorine Chem*, 2011, 132(8): 516–520.
- [94] 莫文锋. 某矿矿井水处理厂除氟工艺探讨[J]. *建材与装饰*, 2019(8): 199–200.  
MO Wenfeng. Discussion on defluorination technology of mine water treatment plant[J]. *Construction Materials & Decoration*, 2019(8): 199–200.
- [95] 刘奇林, 张 鑫, 金红亮, 等. 一体化除铁除氟技术在农村饮水安全工程中的运用[J]. *河南水利与南水北调*, 2018, 47(5): 54–55.  
LIU Qilin, ZHANG Xin, JIN Hongling, *et al.* Application of intergrade defluorination technology for iron removal to rural drinking water safety project[J]. *Henan Water Resources and South-to-North*, 2018, 47(5): 54–55.